



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 38 765 A 1

51 Int. Cl.⁵:
H 05 K 3/24
C 23 C 18/31
// H05K 3/34

21 Aktenzeichen: P 42 38 765.5
22 Anmeldetag: 10. 11. 92
43 Offenlegungstag: 11. 5. 94

DE 42 38 765 A 1

71 Anmelder:
Stübing GmbH, 25462 Rellingen, DE

74 Vertreter:
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH
Dr.sc.techn.; Both, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 22607 Hamburg

72 Erfinder:
Schön, Detlef, Dr., 2083 Halstenbek, DE; Classen,
Rüdiger, 2083 Halstenbek, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur stromlosen Verzinnung von Leiterplatten und deren Verwendung

DE 42 38 765 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Verzinnsung von Leiterplatten, bei dem die Leiterplatten in ein Verzinnsbad eingetaucht werden, das Zinnsalz, Komplexbildner, Reduktionsmittel, organische Disulfonsäure und gegebenenfalls Tensid enthält und einen pH-Wert von weniger als 1 aufweist. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der so hergestellten Leiterplatten.

Leiterplatten bestehen aus einem dielektrischen Träger, auf dem sich metallische Leiterbahnen befinden, bei denen es sich üblicherweise um sogenannte gedruckte Schaltungen in der Regel aus Kupfer oder Kupferlegierungen handelt. Die Leiterbahnen weisen so geringe Schichtdicken auf, daß die natürliche Oxidation des Kupfers an der Luft die elektrischen und sonstigen Eigenschaften der Kupferstrukturen nachteilig beeinflusst. Außerdem lassen sich Lötverbindungen auf oxidiertem Kupfer nur schwer oder mit schlechter Qualität herstellen. Es ist deshalb erforderlich, die Leiterbahnen mit einem dünnen Überzug aus einem weniger oxidierenden Material, das gleichzeitig eine lötbare Oberfläche schafft, als Oxidationsschutz zu versehen. Dies geschieht heutzutage überwiegend durch Heißluftverzinnsung. Dabei wird jedoch ein unregelmäßiges Schichtdickenprofil mit Wölbungen des auf getragenen Zinns erhalten, was bei der Montage von SMD-Bauelementen (SMD = Surface Mounted Devices) zu Fehlpositionierungen führen kann.

Alternativ kann die als Oxidationsschutz dienende Beschichtung der Leiterbahnen durch galvanische Prozesse aufgebracht werden. Dazu werden die Leiterplatten in ein Metallisierungsbad eingetaucht, das ein gelöstes Salz desjenigen Metalls (z. B. Zinn) enthält, das auf den Leiterbahnen abgeschieden werden soll. Übliche Sudverfahren, die lediglich auf dem Kationen Austausch des metallischen Kupfers mit den Zinnsalzen der Sudlösung basieren, ergeben jedoch nur Schichtdicken im Bereich von weniger 1 µm. Größere Zinnschichtdicken von mehr als 1 µm können nur durch Disproportionierungsreaktionen in stark alkalischer Lösung oder durch Zusatz von Reduktionsmitteln erzielt werden. Wegen der bei Leiterplatten notwendigen pH-Limitierung kommen allerdings nur Verfahren mit sauren oder schwach alkalischen Lösungen in Betracht.

Die im Stand der Technik für diesen Zweck vorgeschlagenen Verzinnsbäder enthalten regelmäßig Zinnsalz, Komplexbildner, Reduktionsmittel und in den meisten Fällen weitere Zusätze, die die Abscheidung des Zinns und die Beschaffenheit der Zinnbeschichtung positiv beeinflussen sollen (siehe z. B. US PS 4 657 632, DE PS 33 22 156, DE 05 26 16 409 und DE 05 38 00 918).

Ferner ist aus der GB 2 072 709 A ein Verzinnsverfahren für die stromlose Erzeugung von Ätzmasken auf Leiterplatten bekannt, bei dem ein Bad zur Anwendung kommt, das als zusätzlicher Bestandteil eine organische Sulfonsäure oder ein Salz derselben enthält. Dieser Zusatz dient dazu, das Anätzen des zu verzinnsenden Kupfersubstrats zu inhibieren, da das Anätzen des Kupfersubstrats durch das Verzinnsbad zu einer zusätzlichen Auflösung von Kupfer und dadurch — insbesondere bei fortgeschrittener Abscheidung von Zinn — zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der Zinnbeschichtung führen soll. Beschrieben wird in dieser Druckschrift der Schutz von Leiterbahnen von gedruckten Schaltungen während der Entfernung des Kupfers von denjenigen Teilen des Trägers, die nicht leitend sein

und dementsprechend keine Leiterbahnen aufweisen sollen. Ganz abgesehen davon, daß in dieser Druckschrift im wesentlichen daraufgestellt wird, eine größtmögliche Ausnutzung der Verzinnsungslösung zu erreichen, ist es bevorzugt, die erhaltene Zinnbeschichtung durch Wärmeinwirkung aufzuschmelzen (Reflow-Behandlung), wodurch das Zinn abfließt und sich unter Freilegung des Kupfersubstrats an bestimmten Stellen sammelt. Es ist offensichtlich, daß auf diese Art hergestellte Leiterplatten nicht für die SMD-Technik geeignet sind und daß die Zinnbeschichtung nur als Ätzmaste aber nicht als Oxidationsschutz für die fertigen Leiterplatten dient. Dementsprechend werden in dieser Druckschrift die Probleme der Verlötlbarkeit und der Aufbringung von SMD-Bauteilen nicht angesprochen.

Darüber hinaus wurde bei Nacharbeitung der GB 2 072 709 A gefunden, daß die beschriebenen Verzinnsbäder bei der Endbehandlung von Leiterplatten ungeeignet sind, daß heißt man erhält beispielsweise nach 20-minütiger Einwirkungszeit eines frisch hergestellten Bades auf einen Leiterplattenstreifen gar keine Zinnscheidung oder nur schmutziggelbe, sehr dünne Zinnschichten. Außerdem scheint das Trägermaterial von den Verzinnsungen gemäß GB 2 072 709 A angeätzt zu werden.

Der Erfindung lag nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verzinnsung von Leiterplatten zwecks Oxidationsschutzes der Lötflächen zu schaffen, das für die Endbehandlung von Leiterplatten geeignet ist und eine von Weichlot gut benetzbare Zinnschicht mit einer gleichmäßigen Schichtdickenverteilung (plane Oberfläche) ergibt, welche ein mehrmaliges Löten zuläßt und mindestens ein halbes Jahr lagerbeständig ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren der eingangs genannten Art vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Verzinnsbad vor der Verzinnsung der Leiterplatten konditioniert, indem man

- a) das Bad zunächst 12 bis 15 Stunden auf 55 bis 70°C erwärmt und dann dem Bad Kupfersalz zusetzt, oder
- b) das Bad über mindestens 72 Stunden mit Leiterplatten bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70°C einarbeitet.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Leiterplatten als SMD-Platinen.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu Leiterplatten, die den heutigen technischen Anforderungen an Leiterplatten in vollem Umfang genügen und insbesondere eine Zinnbeschichtung aufweisen, die beim späteren Verlöten von Weichlot gut benetzbar ist und dadurch einen guten Lotdurchstieg ergibt, mehrfache Lötungen zuläßt, mindestens ein halbes Jahr lagerbeständig und damit gut lötlbar ist, aufgrund der silbrigweißen Farbe gut erkennbar ist und schließlich eine plane Oberfläche aufweist, die die Positionierung von SMD-Bauteilen und deren Anbindung in idealer Weise gestattet. Dementsprechend werden die erfindungsgemäß hergestellten Leiterplatten vorzugsweise als SMD-Platinen eingesetzt.

Geeignete Zinnsalze für das beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Verzinnsbad sind beispielsweise Zinn-(II)-chlorid, Zinn-(II)-sulfat oder Zinn-(II)-sulfonat, wobei Zinn-(II)-sulfat bevorzugt ist.

Als Komplexbildner können beispielsweise Harnstoff, Thioharnstoff, Alkylthioharnstoff, Tartrat, Citrat, ED-

TA, NTA und Trilon B verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist Thioharnstoff.

Als Reduktionsmittel können u. a. Titan(III)-chlorid, Hydrazin, Hypophosphit, insbesondere Natriumhypophosphit, Natriumborborat sowie Titan(III)-sulfonat verwendet werden. Bevorzugt ist Hypophosphit.

Als organische Disulfonsäuren werden vorzugsweise aromatische Disulfonsäuren verwendet. Geeignet sind beispielsweise 1,3-Benzoldisulfonsäure, 1,2-Dihydroxybenzol-2,4-disulfonsäure, Tolul-2,4-disulfonsäure, Benzaldehyd-2,4-disulfonsäure, Aminobenzol-3,5-disulfonsäure, 2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure, 1-Amino-3-methoxybenzol-4,6-disulfonsäure, 4-Amino-6-chlorbenzol-1,3-disulfonsäure, Naphthalin-1,5-disulfonsäure, Naphthalin-1,6-disulfonsäure, Naphthalin-2,6-disulfonsäure und Naphthalin-2,7-disulfonsäure. Sehr gute Ergebnisse sind bisher mit 1,3-Benzoldisulfonsäure erzielt worden.

Die Konzentration der Badbestandteile richtet sich im wesentlichen nach den an das Bad zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Temperaturbedingungen, Durchsatz und angestrebte Verzinnungsgeschwindigkeit. So erhöht sich beispielsweise die Beschichtungsgeschwindigkeit mit zunehmender Komplexbildnerkonzentration (z. B. Thioharnstoff oder Mischungen von Harnstoff und Thioharnstoff). Bei hohen Temperaturen und verhältnismäßig intensiver Durchmischung des Verzinnungsbades muß die Reduktionsmittelkonzentration höher sein als bei niedrigeren Temperaturen und geringer Durchmischung des Verzinnungsbades. Da die organischen Disulfonsäuren beziehungsweise deren Salze (insbesondere Natriumsalze) verhältnismäßig teuer sind, werden sie in möglichst geringen Mengen zugesetzt, daß heißt die zugesetzte Menge muß natürlich noch ausreichend sein, um die durch den Zusatz der organischen Disulfonsäuren erzielbaren Effekte, insbesondere die gute Benetzbarkeit der Zinnbeschichtung durch Weichlot sicherzustellen. Unabhängig von all diesen Gesichtspunkten sind die Konzentrationen der Badbestandteile nach oben hin durch die maximale Löslichkeitsgrenze dieser Bestandteile begrenzt. Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, kommt es zu Ausfällungen, was auf die Wirksamkeit des Verzinnungsbades allerdings keine oder nur geringe Auswirkungen hat. Ausfällungen sind aber aus anderen Gründen unerwünscht, da sie beispielsweise aufgrund der Durchmischung des Verzinnungsbades aufgewirbelt und sich auf den Leiterplatten absetzen können, was wiederum zu Störungen bei der Ausblaudung der Zinnbeschichtung führen kann.

Der pH-Wert des Verzinnungsbades soll weniger als 1 betragen. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt mit Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure.

Wie aus dem Stand der Technik bekannt, kann es darüber hinaus vorteilhaft sein, eine geringe Menge Tensid (weniger als 1%) zuzusetzen. Geeignet sind solche Tenside, die unter den Badbedingungen nicht hydrolysierbar sind.

Entscheidend für die Wirksamkeit des Verzinnungsbades ist die erfindungsgemäße Konditionierung. Gleich nach dem Ansetzen ist das Bad nämlich für Beschichtungszwecke nicht verwendbar. Wie bereits oben erwähnt, werden beispielsweise nach 20-minütiger Einwirkungszeit auf einen Leiterplattenstreifen schmutzige, sehr dünne Schichten erhalten. Dementsprechend ist es erforderlich, daß das Bad zunächst über 12 bis 15 Stunden auf 55 bis 70°C erwärmt wird (thermische Konditionierung). Anschließend wird dem Bad Kupfersalz zugesetzt. Bezogen auf das Bad beträgt die

Menge des in einer oder mehreren Portionen zugesetzten Kupfersalzes etwa 0,05 bis 1 Gew.%, z. B. 0,1 Gew.%.
 Alternativ kann das Verzinnungsbad dadurch konditioniert werden, daß man es über mindestens 72 Stunden mit Leiterplatten bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70°C und insbesondere 65°C einarbeitet.

Wenn das Verzinnungsbad arbeitsbereit ist, kann durch zwischenzeitlich gefahrene Proben leicht festgestellt werden. Die mit dem arbeitsbereiten Verzinnungsbad durchgeführte Verzinnung von Leiterplatten erfolgt bei den üblichen Badtemperaturen, insbesondere bei 50 bis 70°C. Vor dem Eintauchen in das Verzinnungsbad ist es empfehlenswert, daß die Leiterplatten in üblicher Weise vorgereinigt werden, was meist mit einem sauren Reinigungsmittel plus Tensid, anschließendes Spülen, kurzes Anätzen und erneutes Spülen geschieht. Die Platten werden während der Verzinnung im Bad bewegt. Zusätzlich kann das Bad umgewälzt werden. Bei den üblichen Konzentrationen der Badbestandteile (siehe Beispiel) wird innerhalb von 20 Minuten eine Zinnbeschichtung mit einer Schichtdicke von 1 bis 2 µm erzeugt.

Die Badstabilität des erfindungsgemäß verwendeten Verzinnungsbades beträgt mehr als 3 Monate, so daß eine kontinuierliche Verfahrensführung über längere Zeiträume ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Der Wirkungsmechanismus der Konditionierung des Verzinnungsbades ist zur Zeit noch ungeklärt. Wichtig ist offensichtlich, daß Kupfer(II)-Ionen zugeführt werden. Diese lösen anscheinend im Verzinnungsbad Reaktionen aus, die zu einer Badkonstitution führen, die die hervorragenden Verzinnungsergebnisse nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen.

Überraschend ist auch, daß gerade der Zusatz von organischen und insbesondere aromatischen Disulfonsäuren zu den hervorragenden Eigenschaften der erhaltenen Leiterplatten beiträgt. Versuche mit Verzinnungsbädern auf Basis von Zinn(II)-Salzen in mineralischer Lösung mit Hypophosphit als Reduktionsmittel und Thioharnstoff als Komplexbildner, wobei andere Zusätze in Form von organischen Säuren, mehrwertigen Alkoholen oder Quellmitteln verwendet wurden, führten nämlich im Vergleich zum Standardverfahren ohne Zusätze zu einer Verschlechterung der Benetzbarkeit der erzeugten Zinnbeschichtung.

Daß gerade organische Disulfonsäuren die Benetzbarkeit der Zinnbeschichtung so günstig beeinflussen, war aufgrund der Angaben im Stand der Technik nicht vorhersehbar. Zum einen wird in der GB 2 072 709 A auf diese Eigenschaft der Zinnbeschichtung nicht eingegangen und zum anderen werden in dieser Druckschrift überhaupt nur zwei Disulfonsäuren in den Beispielen 39 und 40 beiläufig erwähnt. Diese ergeben dort jedoch schlechtere Ergebnisse als die gemäß GB 2 072 709 A bevorzugt verwendeten Monosulfonsäuren. Demgegenüber wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die in GB 2 072 709 A bevorzugten Monosulfonsäuren für die erfindungsgemäßen Zwecke nicht geeignet sind. Während Methandisulfonsäure (Beispiel 38) der GB 2 072 709 A deutlich schlechtere Ergebnisse als die erfindungsgemäß bevorzugte 1,3-Benzoldisulfonsäure ergab, erwiesen sich die anderen in GB 2 072 709 A ausdrücklich erwähnten Monosulfonsäuren als unbrauchbar.

Die Zugabe der Disulfonsäuren führt offensichtlich zu einer Zunahme der Feinkristallinität und wohl auch der Dichte des Zinnbeschichtungs. Dadurch ist die Zinnbe-

schichtung so dicht und nahezu porenfrei, daß der gewünschte langfristige Oxidationsschutz der Leiterbahnen erzielt wird. Außerdem sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Schichtdicken so groß, daß eine ausreichende Zinnmenge an der Oberfläche der Leiterbahnen vorgehalten und das Zinn nicht durch Diffusion in das Kupfer total verbraucht wird.

Beispiel

Es wurde ein Verzinnungsbad aus 30 ml H_2SO_4 (96%ig), 15 g $SnSO_4$, 45 g Thioharnstoff, 15 g Natriumhypophosphit, 3 g Natriumsalz der 1,3-Benzoldisulfonsäure und 720 ml Wasser hergestellt.

In das Bad wurden bei einer Temperatur von 70°C Leiterplattenabschnitte mit Lochreihen und SMD-Pads eingetaucht und im Bad bewegt. Die Leiterplattenabschnitte besaßen Abmessungen von 75 × 25 mm mit einem Lochraster aus vier Reihen von je 22 durchkontaktierten Bohrungen von 1 mm Durchmesser. Die Bohrungen zweier benachbarter Lochreihen waren dabei jeweils durch ein SMD-Pad mit Abmessungen von 1,5 × 2 mm verbunden (Gesamtzahl 44 Pads).

Abweichungen von der Gleichmäßigkeit der abgetragenen Zinnschichten und Veränderungen während der Alterungsprozedur konnten so nach dem Löten als mangelhafter Lotdurchstieg in den Bohrungen quantifiziert werden.

Die Leiterplatten wurden entsprechend der Siemens-Norm Nr. SN 57030, Teil 14, Stand 04/1988 (gedruckte Schaltungen, Lieferbedingungen, Lötbarkeit, Absatz 2.2.3 Leiterplatten mit heißverzinneter oder umgeschmolzener SnPb-Oberfläche) zur Simulation einer Lagerzeit von 24 Monaten acht Stunden bei einer Temperatur von 155°C altert.

Die Lötungen der frischen und gealterten Proben erfolgten auf einer Wellenlötmaschine mit 2% Fluxgehalt bei 240°C und einer Transportgeschwindigkeit von 0,9 m/min. Auch nach der 8-stündigen Altersbehandlung zeigten sämtliche Lochreihenmuster noch einen guten Lotdurchstieg in den Bohrungen bei hinreichender Benetzbarkeit der Pads.

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein Verzinnungsbad mit den gleichen Bestandteilen wie im obigen Beispiel mit Ausnahme der Disulfonsäure hergestellt. Die mit diesem Bad durchgeführten Versuche ergaben Leiterplatten mit einem guten Erscheinungsbild, die aber nur einmal lötbar waren und die simulierte Auslagerungsprozedur nicht überstanden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur stromlosen Verzinnung von Leiterplatten, bei dem die Leiterplatten in ein Verzinnungsbad eingetaucht werden, das Zinnsalz, Komplexbildner, Reduktionsmittel, organische Disulfonsäure und gegebenenfalls Tensid enthält und einen pH-Wert von weniger als 1 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verzinnungsbad vor der Verzinnung der Leiterplatten konditioniert, indem man

- a) das Bad zunächst 12 bis 15 Stunden auf 55 bis 70°C erwärmt und dann dem Bad Kupfersalz zusetzt, oder
- b) das Bad über mindestens 72 Stunden mit

Leiterplatten bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70°C einarbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konditionierung über einen Zeitraum von 1 bis 3 Tagen durchführt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Konditionierungsstufe Kupfersalz in einer Menge von etwa 0,05–1 Gew.% bezogen auf das Bad zusetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupfersalz Kupfersulfat verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zinnsalz Zinn(II)-sulfat verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner Thioharnstoff verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel Hypophosphit verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Disulfonsäure 1,3-Benzoldisulfonsäure oder ein Salz derselben verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert durch Zugabe von Schwefelsäure einstellt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad mit einer Verzinnungsgeschwindigkeit von mindestens 0,1 am/min. fährt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verzinnung bis zu einer Schichtdicke von 1 bis 2,5 µm durchführt.

12. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Leiterplatten als SMD-Platinen.

Electroless tin@ plating of circuit board with conditioned bath - conditioned by heating and adding copper salt or in contact with circuit board, giving stable planar surface suitable for repeated soldering

Patent number: DE4238765
Publication date: 1994-05-11
Inventor: SCHOEN DETLEF DR (DE); CLASSEN RUEDIGER (DE)
Applicant: STUEBING GMBH (DE)
Classification:
- international: C23C18/52; H05K3/24; C23C18/16; H05K3/24; IPC1-7: H05K3/34; H05K3/24; C23C18/31
- european: C23C18/52; H05K3/24
Application number: DE19924238765 19921110
Priority number(s): DE19924238765 19921110

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4238765

In electroless tin plating of circuit boards by immersion in a plating bath contg. Sn salt (I), chelating agent (II), reducing agent (III), organic disulphonic acid (IV) and opt. surfactant, with pH less than 1, the bath is first conditioned by: (a) heating 12-15 h at 55-70 deg. C, then adding Cu salt (V); or (b) working in with circuit boards for at least 72 h at 50-70 deg. C. Pref., (V) is added in an amt. of 0.05-1 (wt.%) and pref. is CuSO₄. (I) is SnSO₄ (IA); (II) thiourea (IIA); (III) hypophosphite; and (IV) benzene-1,3-disulphonic acid (IVA) or a salt. The pH is regulated by adding H₂SO₄. Conditioning is carried out for 1-3 days. Sn plating is carried out at a rate of at last 0.1 am/min and to a film thickness of 1-2.5 microns. USE/ADVANTAGE - The circuit boards are used as SMD (surface mounted device) boards (claimed). Plating with Sn protects the surface from oxidn. The plating is planar and easily wetted by soft solder. It can be soldered repeatedly and is stable for at least 6 months. The conditioned plating bath is stable for over 3 months, allowing satisfactory continuous operation for long periods.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide